

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-51939

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)2月28日

B 32 B 27/30

1 0 1

8115-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 防曇性軟質積層体

⑯ 特 願 昭62-208190

⑰ 出 願 昭62(1987)8月24日

⑱ 発 明 者 今 井 啓 二 東京都港区三田3丁目11番36号 住友ベークライト株式会社内

⑲ 出 願 人 住友ベークライト株式会社 東京都港区三田3丁目11番36号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

防曇性軟質積層体

## 2. 特許請求の範囲

(1) ガスバリア層として塩化ビニリデン系樹脂(A)、軟質化材料として防曇剤を2~7重量%含有する可塑化された塩化ビニル樹脂(B)、接着性材料として酸変性エチレン系樹脂(C)、シール材料として防曇剤を0.3~1.5重量%含有するエチレン系樹脂(D)が内層から(D)-(C)-(A)-(B)の順で積層された事の特徴とする防曇性軟質積層体。

(2) 防曇剤がグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルもしくはこれらのエチレンオキシド付加物又はポリグリセリン脂肪酸エステルである特許請求の範囲第1項記載の防曇性軟質積層体。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高度の水分および酸素の遮断性に優れ、かつ層間剝離を起こさず、包装内面に防曇性を有する柔軟な積層体に関するものである。

(従来技術)

従来、塩化ビニリデン系共重合体より成るフィルムは、酸素や水蒸気の遮断性、強度、透明性、作業性他、包装材料としての適性が優秀であり、特に食品包装用途に広く普及してきた。しかし反面において高価であること、低温可撓性、ヒートシール性に乏しいこと、また内容物が油性のものであるときはフィルム中の可塑剤が抽出されて内容物を汚染する等の欠点を有する。これらの欠点を補う為に例えば特公昭53-24464号公報に見られるが如きエチレン系樹脂と塩化ビニリデン系樹脂との積層フィルムが考案され広く使用されている。しかしここでのいうエチレン系樹脂はエチレンと酢酸ビニルの共重合体であり、これらの樹脂は耐熱性、耐油性に乏しく、加工肉等の包装

には適当でなかった。そこで耐熱性、耐油性を上げる為、両外層にエチレン等を配したフィルムを考案されたが、本来の柔軟性が損なわれるという欠点があった。これらの欠点を解消する例として特開昭58-116150号公報に見られるが如き軟質塩化ビニル系樹脂と塩化ビニリデン系樹脂をエチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体等で接着積層したものがあり、柔軟で成形性、フィット性の良好な包装材として、主に真空スキン包装に使用されてきた。また、真空包装よりさらに内容物の保存性を高める為又内容物を容易に取り出せるよう内部雰囲気炭酸ガスや窒素でガス置換する包装形体が考案され、前述のフィルムがガスバリア性、耐油性、透明性、成形性、フィット性に秀れている為、利用された。

ところが、この包装形体では内容物中の水分が、内容物と接触していないフィルムの表面に露状に付着し、曇って内容物が見えなくなるという欠点を有していた。又これらは接着層樹脂に軟質塩化

1.5重量%含有するエチレン系樹脂(D)が内層から(D)-(C)-(A)-(C)-(B)の順で積層された事の特徴とする防曇性軟質積層体であり、防曇剤がグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルもしくはこれらのエチレンオキシド付加物又はポリグリセリン脂肪酸エステルである防曇性軟質積層体である。

本発明に用いる塩化ビニリデン系樹脂(以下PVDCと称する)は、塩化ビニリデンを主体としてこれと塩化ビニル、アルキルアクリレート、アクリル酸、アクリロニトリルその他の共重成分とを共重合した二元又は多元の共重合体であるがこれらの中では塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体が一般的である。PVDC中には必要に応じて、公知の可塑剤、安定剤等を添加することができる。

本発明で用いるシール材料としてのエチレン系樹脂としては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレンとアクリル酸とのエステル、アイオノマー等が用いられ、ここで添加する

ビニル樹脂からの可塑剤が移行して接着力が低下する為、層間剥離を生じるという欠点も有していた。

#### (発明の目的)

本発明は上記のような欠点を改良する為に研究した結果、種々のフィルム材料の中で可塑化された塩化ビニル樹脂が柔軟性、成形性に富み、又弾性回復が非常に秀れているという知見を得、さらに各樹脂の接着性について研究を進めて本発明を完成するに至ったものである。その目的とするところは高度に酸素及び水蒸気の遮断性に秀れ、かつ層間剥離を起こさず、柔軟で成形性、透明性に秀れた防曇性を有する軟質積層体を提供することにある。

#### (発明の構成)

すなわち本発明はガスバリア層として塩化ビニリデン系樹脂(A)、軟質化材料として防曇剤を2~7重量%含有する可塑化された塩化ビニル樹脂(B)、接着性材料として酸変性エチレン系樹脂(C)、シール材料として防曇剤を0.3~

ことのできる防曇剤としてグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、及びこれらのエチレンオキシド付加物、ポリグリセリン脂肪酸エステル等を単独あるいは混合して0.3~1.5重量%使用する。また、公知のスリップ剤、ブロッキング防止剤を添加することができる。

本発明で用いる軟質化された塩化ビニル樹脂(以下SPVCと称する)は、可塑剤として公知の低分子可塑剤及び高分子可塑剤が利用されるが一般には可塑剤の移行性を低くする為分子量1000~10000のオリゴマー等が多く用いられる。可塑剤の量は塩化ビニル樹脂100重量部に対して30~100重量部が好ましく、またSPVCには公知の安定剤、滑剤等を添加することができる。

ここで積層体は一般に巻物として保存されるが、その場合、シール層とSPVC層が重なりあった状態となり、防曇剤とSPVC中の可塑剤の相溶性が良い為、シール層中の防曇剤がSPVC層に移行してしまつてシール層の防曇効果が失

われてしまうという問題が生じる。その為にS-PVC層にもエチレン系樹脂層に添加したと同様の防曇剤をトータルで2~7重量%混合し、エチレン系樹脂層からの移行を防止する必要がある。防曇剤が2重量%以下では防曇効果がなく、7重量%以上ではシール強度、ラミ強度が低下する。

本発明で用いられる接着性材料としての酸変性エチレン系樹脂はエチレン-酢酸ビニル共重合体又は、エチレン-プロピレンエラストマーに、アクリル酸、メタクリル酸などの一塩基性不飽和脂肪酸、或いはマレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの二塩基性不飽和脂肪酸、さらには二塩基性不飽和脂肪酸の無水物、すなわち無水マレイン酸等を化学的に結合させて得られるものである。これらの接着性材料は可塑剤や防曇剤の移行による接着力の低下は少ない。

本発明の積層体の厚み構成は、ガスバリア特性上PVDC層は全厚みの5~20%、柔軟性上S-PVC層が20~70%が好ましい。

本発明の積層体の製造方法としては共押出法、

ラミネート法などの公知のいずれかの方法で製造するものであり、特に製造工程が簡略なことから共押出法が望ましい。

#### (発明の効果)

本発明に従うと、水分、酸素の遮断性に富み、シール面に防曇性を有し、柔軟で耐油性の優れた積層体を得ることができ、さらにS-PVCに含まれている可塑剤の移行による接着層樹脂の接着力の低下という欠点についても初期の接着強度が強く、可塑剤、防曇剤の移行による接着性樹脂の接着力の低下も小さくなり層間剥離を起こすことのない積層体を得ることができる。また、PVDとS-PVC間の接着層がS-PVCからPVDへの可塑剤の移行を妨げるので、PVDの可塑剤吸収による酸素ガスバリア性の低下をおさえる効果もあわせもつ。

#### (実施例)

以下の実施例において各種評価試験方法は次の方法によった。

#### (1) 防曇性

水を少量入れた容器上に試験料を張り、封じて、3℃の冷所に30分投入し、試験料フィルム内面の曇りの度合いを見た。

#### (2) 層間剥離強度

実施例、比較例で得られた積層体の層間剥離強度はPVDC層とS-PVC層との層間接着強度を島津オートグラフにて測定した。

実施例及び比較例で使用した原材料は

#### (A) PVDC:

塩化ビニリデン 85重量部

塩化ビニル 15 "

の共重合体にエポキシ大豆油を1重量部添加したもの

#### (B) S-PVC:

重合度1800のPVC 100重量部

重合度2000の可塑剤 50 "

エポキシ化アマニ油 5 "

グリセリン脂肪酸エステル 4 "

#### (B') S-PVC:

上記組成物のうちグリセリン脂肪酸エステ

ル未添加のもの

#### (C) 酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体:

三菱油化製 モディック

#### (C') エチレン酢酸ビニル共重合体:

三井デュポンポリケミカル製エバフレックス

#### (D) エチレン酢酸ビニル共重合体:

VACコンテンツ15%のエチレン-酢酸ビニル共重合体にグリセリン脂肪酸エステルを0.8重量%添加したもの

5台の押出機を具えた共押出成膜装置により、

実施例Iは(D)-(C)-(A)-(C)-(B)、

比較例1は(D)-(C')-(A)-(C')-(B)

比較例2は(D)-(C')-(A)-(C')-(B')の順で30μ, 5μ, 10μ, 5μ, 50μの厚み構成の100μ厚の積層体を作成した。その評価結果を第1表に示す。

第 1 表

	防曇性	剥離強度(g/25mm巾)		
	有○ 無×	処 理 前	40℃ 1ヵ月後	60℃ 1ヵ月後
実 施 例 1	○	2500	2400	2300
比 較 例 1	○	1500	700	400
比 較 例 2	×	2300	2000	1500

特許出願人 住友ベークライト株式会社

**PAT-NO:** JP401051939A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 01051939 A  
**TITLE:** ANTI-FOGGING SOFT LAMINATE  
**PUBN-DATE:** February 28, 1989

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
IMAI, KEIJI	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
SUMITOMO BAKELITE CO LTD	N/A

**APPL-NO:** JP62208190  
**APPL-DATE:** August 24, 1987

**INT-CL (IPC):** B32B027/30

**US-CL-CURRENT:** 428/36.7 , 428/483

**ABSTRACT:**

PURPOSE: To obtain a soft laminate having excellent oxygen and steam barrier properties, no interlayer exfoliation, softness, excellent moldability and transparency by sequentially laminating a gas barrier layer, a softening material, an adhesive material and a sheet material respectively made of specific resins in this order from an inner layer.

CONSTITUTION: Vinylidene chloride resin (A) of a gas barrier, plasticized vinyl chloride resin (B) containing 2~7wt.% of anti-fogging agent as a softening material, acid modified ethylene resin (C) as an adhesive material, and ethylene resin (D) containing 0.3~1.5wt.% of anti-fogging agent as a sheet material are sequentially laminated from an inner layer in the order of (D), (C), (A), (C), (B). In this case, the anti-fogging agent employs glycerin fatty acid ester, etc., the resin A employs vinylidene chloride-vinyl chloride copolymer, etc., the resin D employs polyethylene, ethylene-vinyl acetate copolymer. Further, the softened resin B employs low polymer and high polymer plasticizer, and the resin C employs ethylene-vinyl acetate copolymer. They are laminated by a coextruding method, etc.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio